

УДК 678.686:539.25

А.И. Гуляев¹, С.В. Шуртаков¹**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ
«ВОЛОКНО–МАТРИЦА» В УГЛЕПЛАСТИКАХ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-8-8

Представлены результаты исследования микроструктуры эпоксидных углепластиков, изготовленных по технологии автоклавного формования препрега и инфузионной технологии. Исследования проведены методом растровой электронной микроскопии с применением компьютерного анализа изображений. Предложен метод количественного представления результатов микроструктурного исследования граничного слоя «волокно–матрица» в углепластиках. Определена объемная доля микродисперсной фазы в граничном слое и показано, что данная величина не линейно зависит от расстояния от волокна.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования», 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, система «реактопласт–термопласт», микрофазовое расслоение, микроструктура, растровая электронная микроскопия, анализ изображений.

In this article the results of microstructural research of carbon fiber/epoxy composites produced by autoclave moulding and by vacuum infusion processing are represented. Research works are carried out by means of scanning electron microscopy in combination with the computer image analysis. The method of quantitative representation of results of microstructural research of fiber–matrix interface in carbon fiber reinforced polymers is suggested. The volume fraction of microdisperse phase in boundary layer is defined and it is shown that this parameter not linearly depends on distance from the surface of the fiber.

The work is executed within implementation of the complex scientific directions 2.1. «Fundamental oriented research», 2.2. «Qualification and research of materials» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: polymer composites, thermoset–thermoplastic blends, reaction-induced phase separation, microstructure, scanning electron microscopy, image analysis.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Высокие удельные свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) обеспечивают их широкое применение в различных отраслях промышленности [1, 2]. В настоящее время разработки в области конструкционных ПКМ направлены на снижение стоимости их производства (например, применение энергоэффективных безавтоклавных технологий переработки ПКМ [3, 4]), повышение стабильности свойств и их сохраняемости в условиях воздействия эксплуатационных факторов [5, 6], решение проблем утилизации ПКМ и отходов их производства [7].

Одной из современных тенденций является применение микроструктурного и фрактографического анализа при разработке ПКМ [8, 9]. Применение микроскопии

позволяет исследовать структурно-фазовое состояние ПКМ на различных уровнях организации структуры. Оптическую микроскопию применяют при количественном анализе структуры армирования и пористости ПКМ [10]. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) эффективна при исследовании фазовой морфологии в ПКМ на основе термореактивных полимеров, модифицированных термопластами [11]. При изучении таких систем выявляемым структурным неоднородностям можно однозначно поставить в соответствие фазовые образования, обогащенные термореактивным или термопластичным компонентом. Для данного уровня организации структуры в ряде отечественных и зарубежных работ приведены зависимости некоторых эксплуатационных свойств ПКМ от параметров фазовой морфологии полимерной матрицы [12–14]. Сложнее обстоит дело с интерпретацией результатов электронно-микроскопических исследований структуры термореактивных полимерных матриц на субмикронном и наноуровне. В ряде работ [15–17] гетерогенность на данном масштабном уровне выявлена при исследовании термореактивных полимеров, подвергнутых ионно-плазменному травлению. В работах [15, 16] сделано предположение о том, что высокая контрастность неоднородностей структуры полимерных матриц связана с различием их химического состава, плотности упаковки и/или топологии полимерной сетки. В работе [16] предложено обозначать более яркие неоднородности, выявляемые на микрофотографиях, микродисперсной фазой, а менее яркие – микроматрицей. Однако вопрос о природе морфологических особенностей структуры термореактивных полимеров остается открытым [18, 19]. Известно, что структура термореактивных полимеров характеризуется глобулярным строением, при этом периодичность расположения глобул, распределение их по размерам и форме зависит от природы компонентов и режима отверждения [20]. В работе [21] показано, что изменение рецептуры эпоксидного связующего (добавление отвердителя каталитического действия) приводит к увеличению объемной доли и существенному укрупнению частиц микродисперсной фазы. В работе [22] установлено, что среда, в которой осуществляется химико-термическая обработка отвержденного термореактивного фталонитрильного полимера, влияет на параметры микроструктуры материала. Выявлена зависимость стойкости материала к тепловлажностному воздействию от размера и объемной доли частиц микродисперсной фазы фталонитрильного полимера. Несмотря на четкую границу между характерными неоднородностями на микрофотографиях структуры, данные особенности не являются фазами в классическом понимании фазообразования [20]. Это обусловлено тем, что процесс отверждения сопровождается фазовым распадом, который никогда не завершается фазовым расслоением ввиду резкого возрастания вязкости системы и существенного снижения скоростей диффузии [20]. Таким образом, термореактивная матрица представляет собой термодинамически неравновесную, но кинетически устойчивую коллоидно-дисперсную систему. В работе [18] сформулированы два основных отличия формирования структурных неоднородностей в реактопластах по сравнению с аморфными линейными полимерами:

– флуктуационные структурные неоднородности фиксируются в результате химических реакций отверждения;

– сшивание приводит к снижению термодинамической совместимости компонентов и вызывает микрофазовое разделение.

Ввиду того, что термореактивные полимеры (в том числе модифицированные термопластами) применяют в качестве матриц конструкционных ПКМ, армированных непрерывными волокнами различной природы, структурное состояние граничного слоя «волокно–матрица» является предметом интенсивных исследований [23–29]. Граничный слой «волокно–матрица» во многом определяет уровень и стабильность таких физико-механических свойств ПКМ как межслоевая трещиностойкость [30, 31], сопро-

тивление изгибу и межслойному сдвигу. Структуру граничного слоя удобно описывать в виде схемы, представленной на рис. 1.

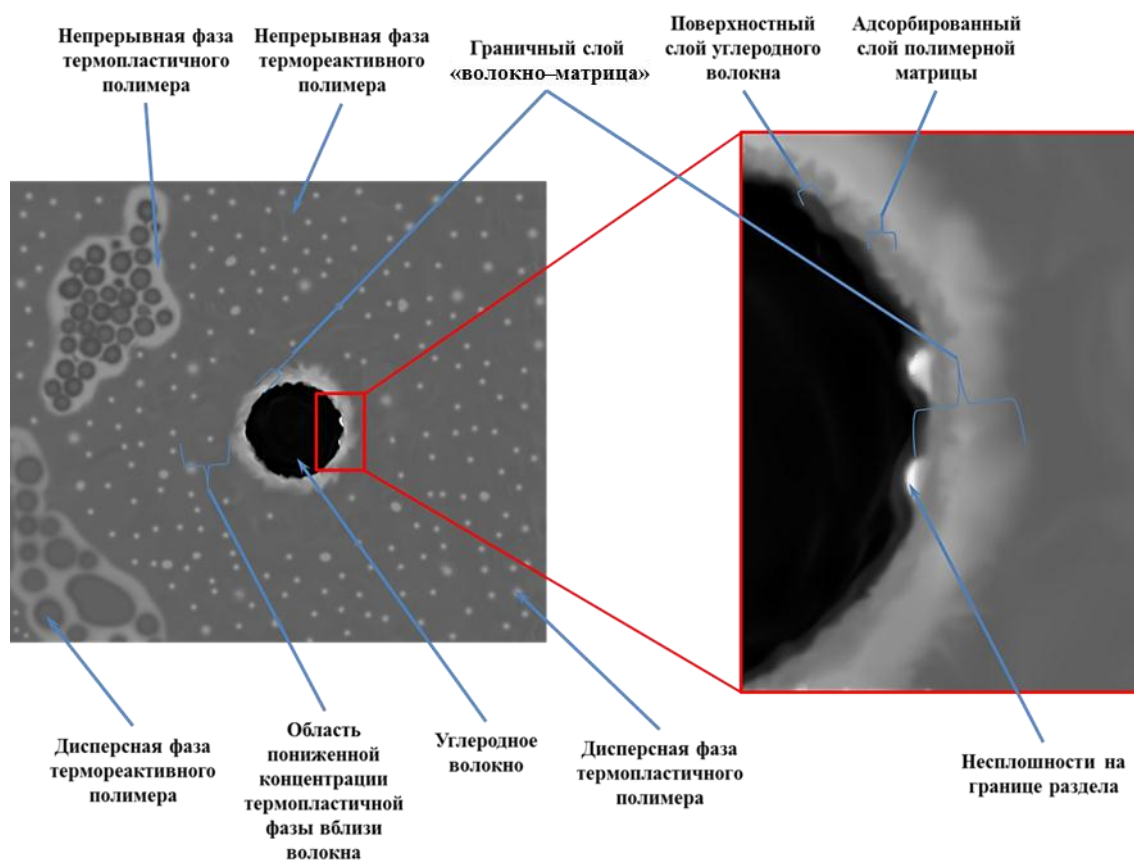


Рис. 1. Структура граничного слоя «волокно-матрица» [23–29]

Многообразие и сложность физико-химических процессов, протекающих на поверхности волокон при нанесении связующего и его отверждении, делают граничный слой «волокно-матрица» одной из наиболее трудноизучаемых структурных единиц ПКМ. Остается ряд нерешенных вопросов как с точки зрения изменения смачивания, адсорбции и адгезии связующего к поверхности волокна в процессе отверждения и влияния указанных параметров на микроструктуру граничного слоя «волокно-матрица», так и влияния микроструктуры граничного слоя на свойства ПКМ. Структура граничного слоя начинает формироваться уже на стадии пропитывания волокнистого наполнителя жидким связующим. В работе [32] на основании анализа зависимости коэффициента пропитывания углеродных волокон от давления связующего выдвинуто предположение о существовании внутреннего и внешнего граничных слоев в системе «волокно-связующее». Наличие внутреннего (более прочно связанного с поверхностью волокна) и внешнего граничных слоев оказывает существенное влияние на структурообразование при отверждении композиции [32]. Развитая поверхность наполнителя может ускорять реакции обрыва растущих полимерных цепей ввиду их взаимодействия с поверхностью волокна на начальной стадии процесса отверждения, что приводит к понижению плотности полимерной сетки и повышению ее дефектности [33]. На поздних стадиях отверждения вследствие значительного понижения подвижности адсорбированных участков полимерных цепей уменьшается их реакционная способность, что также приводит к формированию дефектной сетчатой структуры на границе раздела. Дефектная структура полимерной сетки на границе раздела, а также наличие аппрета на

поверхности волокна приводят к тому, что свойства граничного слоя существенно отличаются от свойств матрицы. Например, модуль упругости граничного слоя толщиной 500 нм составляет ~25% от модуля упругости полимерной матрицы [23]. Однако в ПКМ армирующие волокна ограничивают возможность деформирования данного слоя и маскируют его низкий модуль; в связи с этим эффективный модуль упругости граничного слоя, измеренный методом наноиндентирования, оказывается несколько выше, чем в объеме матрицы [23, 24]. В монографии [25] представлены результаты исследований методом просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры образцов ПКМ, подготовленных с применением ультрамикротомы. Выявлено изменение структуры граничного слоя «волокно–матрица» в зависимости от типа физико-химической обработки поверхности волокна. Показано, что возможно формирование таких неоднородностей граничного слоя как нанопоры и области пониженной когезии на границе аппрета и полимерной матрицы [26]. Однако исследования затрагивали слой толщиной не более нескольких десятков нанометров, т. е. только внутреннюю часть граничного слоя «волокно–матрица».

Происходящее при отверждении заготовки ПКМ перераспределение компонентов связующего в объеме материала и на границе раздела дополнительно усложняется в случае применения терморезактивного связующего, модифицированного термопластом. Систематическому исследованию влияния химической природы волокон армирующего наполнителя и состояния их поверхности на фазовую морфологию граничного слоя в ПКМ на основе систем «реактопласт–термопласт» посвящен ряд научно-исследовательских работ [27–29]. В работе [27] показано, что вокруг стеклянных волокон образуется слой, обогащенный эпоксидным реактопластом, что негативно сказывается на диссипативных свойствах ПКМ. Вокруг углеродных и арамидных волокон такого слоя не обнаружено. В работе [28] сообщается об увеличении среднего размера частиц дисперсной фазы термопласта вблизи волокон армирующего наполнителя. В работе [29] предложен количественный параметр изменения фазовой морфологии в присутствии армирующего наполнителя: число частиц дисперсной фазы термопласта на единицу площади в зависимости от расстояния от волокна. С использованием данного количественного параметра показано, что концентрация дисперсных частиц термопласта вблизи единичного волокна повышается при активации его поверхности и зависит от химического строения термопласта. Область градиента концентрации термопластичной фазы в терморезактивной матрице распространяется на несколько десятков микрометров вокруг единичного волокна, что существенно превышает межволоконное расстояние в жгутах армирующего наполнителя в ПКМ. Подобная градиентная структура характерна и для граничного слоя «волокно–матрица», толщина которого составляет ~1 мкм [23, 24]. В случае применения в качестве полимерной матрицы немодифицированных терморезактивных полимеров или систем «реактопласт–термопласт», в которых не произошло фазовое разделение, описание граничного слоя «волокно–матрица» возможно только на уровне флуктуационных структурных неоднородностей, зафиксированных в результате химической сшивки. От упруго-деформационных свойств данного слоя (которые определяются его структурным состоянием) во многом зависит способность матрицы перераспределять нагрузку между волокнами армирующего наполнителя, что, в свою очередь, обуславливает уровень физико-механических свойств ПКМ. В связи с этим целесообразно разработать метод, предоставляющий информацию о количественных параметрах микроструктуры граничного слоя «волокно–матрица».

Целью данной работы являлась разработка метода количественного анализа микроструктуры граничного слоя «волокно–матрица» с применением растровой электронной микроскопии и компьютерной обработки изображения.

Материалы и методы

Количественный анализ микроструктуры граничного слоя «волокно–матрица» проводили на следующих материалах:

- углепластик ВКУ-28 на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212 и углеродного жгута Т-800SC, изготовленный способом автоклавного формования препрега;
- опытный углепластик на основе эпоксидного связующего ВСЭ-21 и равнопрочной углеродной ткани ECC Style 450 Tenax HTA 40 E13 3к, изготовленный способом вакуумной инфузии.

Исследование микроструктуры граничного слоя «волокно–матрица» в углепластике проводили на поперечных шлифах, обработанных ионно-плазменным травлением. Травление проводили в вакуумной установке для ионного травления FINE COAT JFC-1100 в среде воздуха при давлении 5–10 Па, напряжении 500 В и переменном токе 10 мА в течение 30 мин. На поверхность образцов наносили токопроводящий слой (слой платины толщиной 10–15 нм) на установке для ионного напыления JFC-1600. Исследование проводили на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 при ускоряющем напряжении 15 кВ. Получены изображения микроструктуры в режиме вторичных электронов при увеличениях $\times 2500$ и $\times 20000$. Подготовку изображений к количественному анализу и их математическую обработку с целью определения объемной доли микродисперсной фазы проводили с применением компьютерных программ Adobe Photoshop CS5 и Image Expert Pro 3х.

Результаты и обсуждение

С целью оценки структурного состояния и величины прослоек полимерной матрицы между волокнами проведено исследование структуры углепластиков методом РЭМ при увеличении $\times 2500$. На рис. 2, а приведена микрофотография структуры углепластика ВКУ-28. Полимерная матрица углепластика представляет собой непрерывную термореактивную эпоксидную фазу, в которой распределены фазовые образования, обогащенные термопластом (полиариленсульфоном). Данные термопластичные образования включают домены эпоксидного полимера, размер которых может достигать нескольких микрометров. В полимерной матрице углепластика не выявлено дисперсных частиц термопластичной фазы, которые характерны для микроструктуры отвержденного связующего ВСЭ-1212 [34]. Распределение волокон армирующего наполнителя по величине диаметра находится в диапазоне от 4,3 до 6,4 мкм. Максимальная величина прослоек полимерной матрицы между волокнами достигает ~ 10 мкм, при этом на макроуровне наполнитель распределен достаточно равномерно. На рис. 2, б приведена микрофотография структуры полимерной матрицы внутри слоя углеродной ткани в опытном углепластике. В полимерной матрице опытного углепластика не выявлено признаков фазового расслоения на данном масштабном уровне (при увеличении $\times 2500$). Распределение волокон армирующего наполнителя по величине диаметра находится в диапазоне от 6,3 до 7,5 мкм. Размер прослоек полимерной матрицы внутри слоя армирующего наполнителя меньше, чем в случае углепластика ВКУ-28, однако величина прослоек полимерной матрицы между слоями углеродной ткани достигает нескольких десятков микрометров.

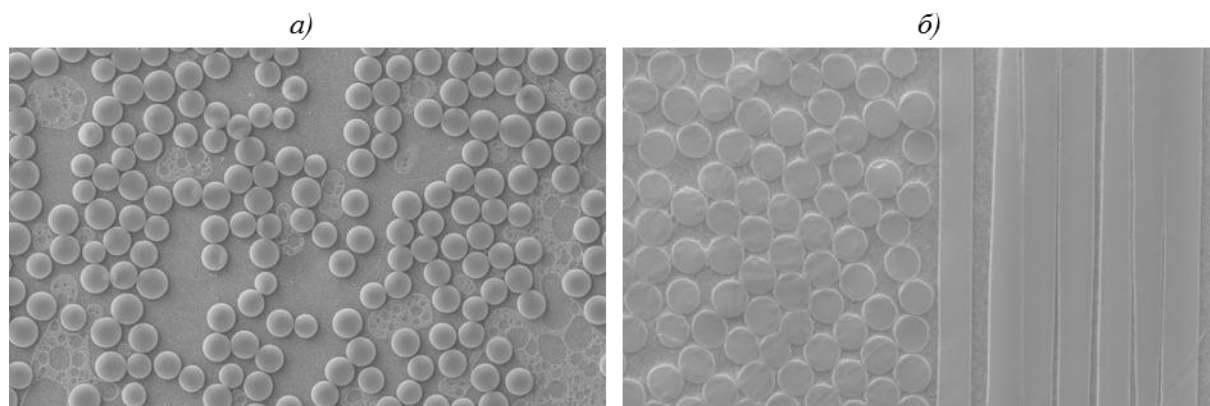


Рис. 2. Микрофотографии ($\times 2500$) углепластика ВКУ-28 (а) и опытного углепластика (б)

Исследование микроструктуры граничного слоя в углепластике проводили при увеличении $\times 20000$. Ввиду того, что, согласно данным работ [23, 24], толщина граничного слоя, в котором свойства полимера отличаются от его свойств в объеме, составляет ~ 1 мкм, проанализировали участки с относительно редким расположением волокон. Данная процедура выполнена с целью изучения структурного состояния граничного слоя «волокно–матрица», невозмущенного воздействием граничных слоев вокруг соседних волокон. На рис. 3, а приведена микроструктура углепластика ВКУ-28 при увеличении $\times 20000$. Граничный слой толщиной 1 мкм вокруг волокна обработан и подготовлен для количественного анализа с применением компьютерных программ Adobe Photoshop CS5 и Image Expert Pro 3х. Обработка изображения и его количественный анализ проведены двумя способами. Первый способ предусматривал определение объемной доли микродисперсной фазы во всем граничном слое (рис. 3, б). По второму способу граничный слой разбит на пять слоев равной толщины (по 200 нм), для каждого из которых проведен количественный анализ (рис. 3, в). Объемная доля микродисперсной фазы в граничном слое «волокно–матрица» в углепластике ВКУ-28, определенная по первому способу, составила $48,6 \pm 4,3\%$. В полимерной матрице углепластика ВКУ-28 данная величина составила $49,3 \pm 4,5\%$. По результатам количественного анализа граничного слоя по второму способу построена зависимость объемной доли микродисперсной фазы от расстояния от поверхности волокна (рис. 3, г). Видно, что объемная доля микродисперсной фазы принимает наименьшее значение в слое, непосредственно контактирующем с поверхностью волокна. На расстоянии ~ 700 нм наблюдается максимальное значение данной величины, после чего ее значение выходит на уровень объемной доли микродисперсной фазы в полимерной матрице.

Аналогичным образом проведен количественный анализ микроструктуры граничного слоя в опытном углепластике. На рис. 4, а приведена микроструктура опытного углепластика при увеличении $\times 20000$. При определении объемной доли микродисперсной фазы в граничном слое «волокно–матрица» в опытном углепластике по первому способу (рис. 4, б) получено значение $43,4 \pm 4,0\%$. В полимерной матрице опытного углепластика данная величина составила $44,6 \pm 4,5\%$. Построенная по результатам количественного анализа граничного слоя по второму способу (рис. 4, в) зависимость объемной доли микродисперсной фазы от расстояния от волокна представлена на рис. 4, г.

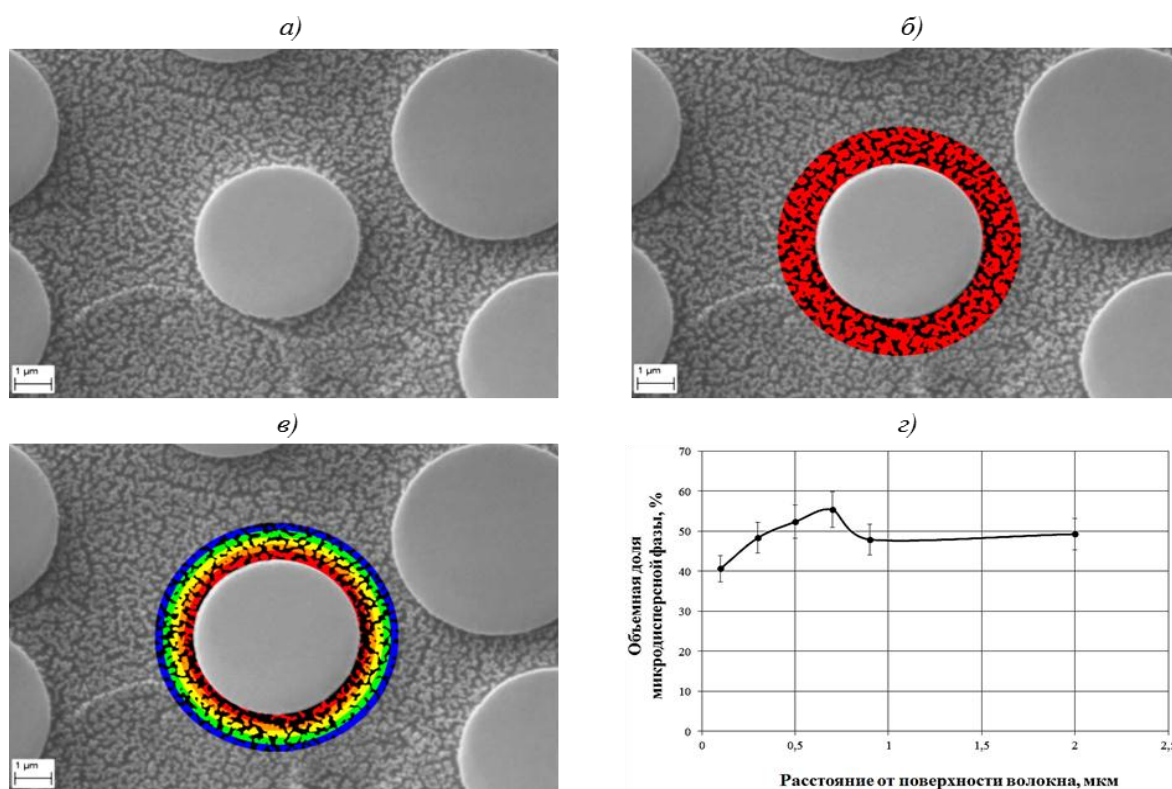


Рис. 3. Микроструктура углепластика ВКУ-28 (а) с подготовленным для количественного анализа граничным слоем (б, в); график зависимости объемной доли микродисперсной фазы от расстояния от волокна (z)

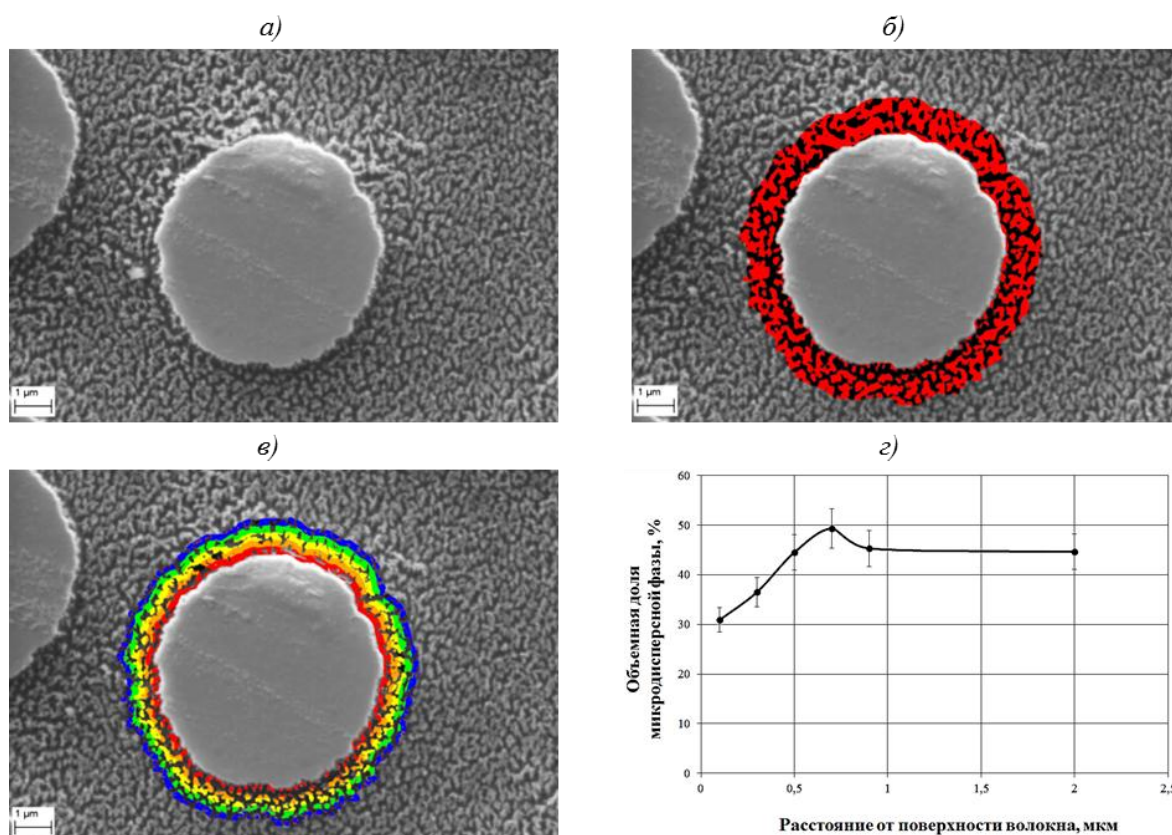


Рис. 4. Микроструктура опытного углепластика (а) с подготовленным для количественного анализа граничным слоем (б, в); график зависимости объемной доли микродисперсной фазы от расстояния от волокна (z)

Несмотря на различие в химическом строении эпоксидных матриц углепластика ВКУ-28 и опытного углепластика, в состоянии поверхности волокон и в технологии переработки углепластиков, зависимость объемной доли микродисперсной фазы от расстояния от волокна имеет ряд характерных черт. Наличие слоя, обедненного частицами микродисперсной фазы, коррелирует как с представлениями о формировании дефектной сетчатой структуры ввиду воздействия поверхности волокна на процесс отверждения [33], так и с данными об относительно низком модуле упругости граничного слоя [23, 24]. Максимум объемной доли микродисперсной фазы, предшествующий выходу данной величины на постоянный уровень, может быть обусловлен следующими особенностями структурообразования в граничном слое. Контактующий с волокном слой матрицы ввиду формирования в нем дефектной сетчатой структуры, вероятно, незначительно препятствует реализации сегментальной подвижности в последующем слое. Повышенная по сравнению с объемом матрицы сегментальная подвижность способствует более эффективному протеканию реакций отверждения и формированию более совершенной сетчатой структуры. Структура данного слоя более стойка к ионно-плазменному травлению, что и проявляется в виде максимума объемной доли микродисперсной фазы.

Заключение

В данной работе представлены результаты количественного анализа микроструктуры граничного слоя «волокно–матрица» в эпоксидных углепластиках, изготовленных по технологии автоклавного формования препрега и по инфузионной технологии. На основании проведенного анализа выявлен ряд особенностей, характерных для структуры граничного слоя. Показано, что слой, контактирующий с поверхностью волокна, обеднен частицами микродисперсной фазы, что согласуется с данными научно-технической литературы о формировании дефектной сетчатой структуры ввиду воздействия поверхности волокна. Выявлен максимум объемной доли микродисперсной фазы, предшествующий выходу данной величины на постоянный уровень, и предложено объяснение наблюдаемого явления. Выявленные закономерности характерны для обоих исследуемых типов углепластиков. Различие в химическом строении эпоксидных матриц углепластиков, в состоянии поверхности волокон и в технологии переработки углепластиков влияет на количественные параметры зависимости структурного состояния матрицы от расстояния от волокна, но качественно не изменяет ее вида. Разработанный метод направлен на систематизацию данных о структуре граничных слоев в ПКМ и может стать одним из инструментов для установления связи структуры ПКМ с технологическими параметрами их изготовления и уровнем и стабильностью их служебных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Душин М.И., Хрульков А.В., Платонов А.А., Ахмадиева К.Р. Безавтоклавное формование углепластиков на основе препрегов, полученных по растворяющей технологии // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 43–48.
4. Большаков В.А., Алексахин В.М. Повышение остаточной прочности при сжатии после низкоскоростного удара углепластиков, изготавливаемых инфузионным методом формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №4. С. 47–50.

5. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Нужный Г.А. Квалификационные испытания и исследования прочности авиационных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №8. С. 440–448.
6. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ // *Авиационная промышленность*. 2009. №4. С. 36–46.
7. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №8. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9.
8. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтеев А.Е., Шапагин А.В., Кудрякова Г.Х., Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л. Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон-отверждающиеся эпоксидные олигомеры // *Высокомолекулярные соединения*. Серия А. 2003. Т. 45. №7. С. 1148–1159.
9. Greenhalgh E.S., Hiley M.J. Fractography of polymer composites: current status and future issues // *Proceedings of the 13th European conference on composite materials (ECCM13)*. Stockholm, 2008.
10. Гуляев А.И., Исходжанова И.В., Журавлева П.Л. Применение метода оптической микроскопии для количественного анализа структуры ПКМ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №7. Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-7-7.
11. Гуляев А.И., Журавлева П.Л. Методологические вопросы анализа фазовой морфологии материалов на основе синтетических смол, модифицированных термопластами (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №6. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-9-9.
12. Полимерные смеси: пер. с англ. / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. Т. 1: Систематика. 618 с.
13. Полимерные смеси: пер. с англ. / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. Т. 2: Функциональные свойства. 606 с.
14. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. 336 с.
15. Gupta V.B., Drzal L.T., Adams W.W., Omlor R. An electron microscopic study of the morphology of cured epoxy resin // *Journal of Materials Science*. 1985. V. 20. №10. P. 3439–3452.
16. Деев И.С., Кобец Л.П. Микроструктура эпоксидных матриц // *Механика композитных материалов*. 1986. №1. С. 3–8.
17. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал*. 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
18. Dusek K. Are cured thermoset resins inhomogeneous? // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1996. №240. P. 1–15.
19. Duchet J., Pascault J.P. Do Epoxy–Amine Networks Become Inhomogeneous at the Nanometric Scale? // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2003. V. 41. №20. P. 2422–2432.
20. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука, 2008. 269 с.
21. Гуляев А.И., Журавлева П.Л., Филонова Е.В., Антюфеева Н.В. Влияние отвердителя каталитического действия на морфологию микроструктуры эпоксидных углепластиков // *Материаловедение*. 2015. №5. С. 41–46.
22. Валева Е.О., Зеленина И.В., Мараховский П.С., Гуляев А.И., Бухаров С.В. Исследование влияния тепловлажностного воздействия на фталонитрильную матрицу // *Материаловедение*. 2015. №9. С. 15–19.
23. Williams J.G., Donnellan M.E., James M.R., Morris W.L. Properties of the interphase in organic matrix composites // *Materials Science and Engineering A*. 1990. V. 126. №1–2. P. 305–312.

24. Kim J.-K., Mai Y.-W. Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites. Oxford: Elsevier, 1998. 486 p.
25. Summerscales J. Microstructural characterisation of fibre-reinforced composites. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 1998. 303 p.
26. Guigon M. Characterization of the interface in a carbon-epoxy composite using transmission electron microscopy // Journal of Materials Science. 1992. V. 27. №17. P. 4591–4597.
27. Turmel D.J.-P., Partridge I.K. Heterogeneous phase separation around fibres in epoxy/PEI blends and its effect on composite delamination resistance // Composites Science and Technology. 1997. V. 57. №8. P. 1001–1007.
28. Varley R.J., Hodkin J.H. Effect of reinforcing fibres on the morphology of a toughened epoxy/amine system // Polymer. 1997. V. 38. №5. P. 1005–1009.
29. Olmos D., Gonzalez-Benito J. Visualization of the morphology at the interphase of glass fibre reinforced epoxy-thermoplastic polymer composites // European Polymer Journal. 2007. V. 43. №4. P. 1487–1500.
30. Финогенов Г.Н., Ерасов В.С. Трещиностойкость полимерных композитов при межслоевом отрыве и сдвиге // Авиационные материалы и технологии. 2003. №3. С. 62–67.
31. Яковлев Н.О., Луценко А.Н., Артемьева И.В. Методы определения межслоевой трещиностойкости слоистых материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. №10. С. 7–14.
32. Кобец Л.П., И.С. Деев. Структурообразование в термореактивных связующих и матрицах композиционных материалов на их основе // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 67–78.
33. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
34. Гуляев А.И., Яковлев Н.О., Крылов В.Д., Шуртаков С.В. Микромеханика разрушения стеклопластиков при расслоении по модам I и II // Материаловедение. 2016 (в печати).